Ueber die Bestandtheile

der

Bryonia-Wurzel

mit besonderer Berücksichtigung des

darin vorkommenden bittern Stoffes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde einer hohen philosophischen Fakultät der

Friedrich Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Alfred Silber

aus

Reutlingen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Frankfurt a. M.

Druck von Gebrüder Knauer.

1894.

Meinen theuren Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0201

Die Wurzel von Bryonia kommt von zwei in Deutschland vorkommenden Arten Bryonia alba und divica.

Die rübenförmige Wurzel ist außerordentlich groß und von ekelhaft bitterem Geschmack. Gebraucht wird sie in der Homoeopathie; sie scheint aber früher eine weit größere Rolle gespielt zu haben; so war dieselbe ein Mal Gegenstand einer Preisfrage der medicinischen Facultät in Heidelberg: „Ueber Bryoniawurzel, deren Untersuchung und Wirkung."

Auch das in der Wurzel enthaltene Stärkemehl wurde bereits früher einer Untersuchung unterzogen, da dasselbe als Ersatz für Arrow-root das Interesse der dermaligen Forscher auf sich zog. Hauptsächlich aber war es der in der Wurzel enthaltene bittere Körper, der verschiedene Chemiker beschäftigte.

Schon im Jahre 1806 versuchte es ein Franzose, „Vauquelin", die Wurzel zu untersuchen und den Bitterstoff daraus zu isoliren.*)

Später waren es Brandes und Firnhaber, die sich dasselbe Ziel gesteckt haben.**)

Doch scheinen die genannten Chemiker insofern nicht mit besonderem Erfolg gearbeitet zu haben, als der Körper, den sie erhalten hatten und dem sie den Namen „Bryonin" gegeben hatten, nur eine etwas concentrirte Form des Auszugs aus der Wurzel gewesen zu sein scheint und durchaus kein einheitlicher Körper.

Nicht mehr Glück hatte Dulong.***)

---

*) Annales du Musée d'histoire naturelle 1806.

**) Archiv der Pharmacie, Bd. III u. Repertor. für die Pharmacie XIII.

***) Journ. de Pharmacie 1826.

Eingehender beschäftigte sich erst Schwerdtfeger mit der Frage; demselben soll es gelungen sein, einen krystallisirten und einen amorphen Bitterstoff gefunden zu haben.*)

Auch dieser wurde später widerlegt und zwar von Walz, der sich mit dieser Frage aus Anregung oben erwähnter Preisaufgabe eingehend beschäftigte.

Walz**) hatte im Gegensatz zu seinen Vorgängern die getrocknete Wurzel in Arbeit gezogen, und zwar hatte er sich einen alkoholischen Auszug daraus hergestellt, den er folgendermaßen verarbeitete: Das durch Verdampfung des Weingeists erhaltene Extract wurde mit kaltem Wasser ausgezogen, der Auszug durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit und mit Soda neutralisirt, das Filtrat mit Gerbsäure gefällt, der in Weingeist gelöste Niederschlag durch Digeriren mit Aetzkalk zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Thierkohle entfärbt, der Rückstand mit Aether ausgewaschen und durch nochmaliges Auflösen, Ausfällen mit Gerbsäuren und Abscheidung aus dem Tannat gereinigt.

Walz beschreibt das von ihm dargestellte Bryonin wie folgt:

Bryonin stellt ein weißes Pulver dar, ist bis jetzt schwer in Krystallen zu erhalten und in wasserfreiem Aether unlöslich.

In Wasser löst es sich leicht auf, ist farblos und von sehr bitterem Geschmack.

Alkohol löst es ebenfalls.

In Aether scheidet sich Bryonin als zusammenklebende Masse aus. Mit $H_2 SO_4$ entsteht rothe Färbung etc.

Als Bestandtheile der Bryoniawurzel gibt Walz an:

1) Bryonin ein in Aether unlöslicher, in Alkohol und Wasser löslicher Bitterstoff.

2) Ein krystallisirter, in absolutem Alkohol unlöslicher Stoff (Bryonitin).

*) Jahresb. der pract. Pharmac., Bd. 7.

**) Neues Jahrbuch der Pharmacie, Bd. 9 und 16.

3) Ein in Aether löslicher harzartiger Körper.
4) Ein in Aether unlöslicher.

Walz machte noch eine Spaltung damit, als deren Resultat er zunächst Zucker anführt, ferner ein harziges Produkt, das sich in einen in Aether löslichen, und in einen darin unlöslichen Theil zerlegen läßt.

Walz gibt dem Bryonin die Formel: $C_{96}H_{80}O_{36}$ und für die Spaltung die Gleichung: (nach alter Formel)

$$C_{96}H_{80}O_{38} + HO = C_{42}H_{35}O_{14} \text{ x}$$
$$C_{42}H_{37}O_{18} + C_{12}H_{12}O_{12}$$

Dem in Aether löslichen Theil des Harzes gibt er den Namen Bryoretin, dem darin unlöslichen den Namen Hydrobryoretin.

Den in Aether löslichen, krystallisirbaren Theil „Bryonitin“ nahm Walz später wieder in Arbeit und kam zu dem Resultat, daß derselbe zum größten Theil eine Fettsäure sei, der etwas Bryonin beigemischt gewesen sei.

Bei der ungemein großen Zersetzlichkeit, die diese unter dem Namen Bitterstoffe in der Chemie laufenden Körper zeigen, und besonders bei dem untersuchten bitter schmeckenden Körper der Bryonia-Wurzel erscheint es als sehr fraglich, ob derselbe bei der Walz'schen Darstellungsmethode, bei der sowohl Säuren als noch hauptsächlich Calciumhydroxyd verwendet worden waren, wirklich den Bitterstoff nicht wenigstens zum Theil verändert erhalten hat.

Aus diesem Grunde unternahm ich es, auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers des Herrn Hofrath Prof. Dr. Hilger, die Wurzel der Bryonia einer neuen chemischen Untersuchung zu unterziehen.

Zu diesem Zweck wurden für mich durch die Firma L. Schuchardt in Görlitz Auszüge aus 20 Kilo getrockneter Bryoniawurzel angefertigt.

Der eine, mit Aether bereitete, war eine braune, außerordentlich bitter und ekelhaft fettig schmeckende Flüssigkeit, welche, zur Trockene eingedampft, ein braunes, grau

durchschimmerndes Harz hinterließ, das an den Rändern grün gefärbt war, offenbar durch Chlorophyll-Beimengung.

In kaltem Wasser löste es sich sehr wenig, in heißem Wasser ballte sich dasselbe zu einem Klumpen zusammen, löste sich ebenfalls nur wenig zu einer etwas gelb gefärbten, bitter schmeckenden Flüssigkeit, welche Fehling'sche Lösung wenig reducirte.

Das andere, alkoholische Extract war bedeutend stärker gefärbt, schmeckte weniger bitter, dagegen ziemlich süß, mit kaltem Wasser gab dasselbe milchige Trübung. In der Flasche war ein bedeutender weißer Niederschlag, der nach dem Abfiltriren in Wasser etwas löslich schien, in heißem Wasser coapulirte, auf Stickstoff geprüft, durch Glühen mit metallischem Kalium und Reaction des dadurch erhaltenen Cyankaliums auf Eisenoxydul-Eisenoxydlösung, bildete sich ziemlich starke, blaue Färbung durch Berliner Blau.

Ebenso gab der Körper mit Millon'schem Reagens die entsprechende Eiweiß-Reaction. Es war somit nachgewiesen, daß der im alkoholischem Auszug sich gebildete, bedeutende Absatz aus stickstoffhaltigem Materiale zum größten Theile Eiweißstoffen bestand. Die Lösung wurde, nachdem sie durch Filtriren von diesem Bodensatz befreit war, eingedampft, wobei ein klares, stark gefärbtes Harz zurückblieb, das sich sowohl in kaltem, als in heißem Wasser theilweise löste und Fehling'sche Lösung stark reducirte, aber bedeutend weniger bitter schmeckte, als der Rückstand des ätherischen Auszugs. Da es zunächst unsere Aufgabe sein sollte, den bitter schmeckenden Stoff der Bryonia-Wurzel zu isoliren, so erschien der ätherische Auszug als das hierzu geeignetste Material.

Wie schon früher von Walz und Anderen bemerkt worden war, war der Bitterstoff in Aether nicht löslich; spätere Untersuchungen meinerseits ergaben auch die Richtigkeit dieser Beobachtung. Es mußte demnach der Aether, mit welchem die Extraction vorgenommen wurde, nicht vollständig frei von Alkohol gewesen sein. Zunächst war aber

der Glauben erweckt worden, als ob der Bitterstoff in Aether thatsächlich löslich sei. Erst einige spätere, mißlungene Versuche ergaben, daß dieser Irrthum nur durch die oben erwähnte Thatsache erweckt worden war. Ich führe deshalb diesen Auszug als äther-alkoholischen an.

Zunächst wurde nun der Aether-Alkohol abdestillirt, das resultirende Extract, um die in demselben enthaltenen Fette zu entfernen, mit Petrol-Aether, der — wie zuvor angestellte Versuche ergeben hatten, — den Bitterstoff nicht zu lösen vermochte, ausgekocht. Da aber das Extract schon bei verhältnißmäßig niederer Temperatur weich wurde, und sich zu Klumpen zusammenballte, so mußte dasselbe mit Sand gemengt werden und auf diese Weise konnte allmählich die vollständige Extraction mit Petroleumäther vorgenommen werden.

Da die in der Wurzel der Zaunrübe enthaltenen Fette einer Untersuchung bis jetzt noch nicht unterzogen worden waren, so wurden zunächst die Bestandtheile des Auszugs mit Petroleumäther in Arbeit genommen.

Dieser Auszug zeigte eine durch Chlorophyll bedingte grüne Farbe, in der sich in der Kälte eine beträchtliche Ausscheidung zeigte. Zunächst erregte nun diese Ausscheidung die Aufmerksamkeit und es wurde nun der Versuch gemacht, die Eigenschaften dieses Körpers zu ermitteln. Es wurde derselbe durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; getrocknet stellte derselbe ein weißes Pulver dar, das in kaltem Wasser und in heißem Wasser unlöslich war, in heißem Alkohol löslich war, in kaltem sich aber wieder in Nadeln abschied. Um zu sehen, ob der Körper vielleicht den Alkaloiden angehört, wurde eine Probe auf Stickstoff gemacht, die negatives Resultat gab. Da in Gemeinschaft mit sowohl thierischen als pflanzlichen Fetten Cholesterine sich finden, so wurden nun folgende Reactionen mit dem erhaltenen Körper angestellt:

1) Einige Körnchen wurden in reiner concentrirter Schwefelsäure gelöst, und eine Spur Jod hinzugefügt, hier-

bei wurde die Lösung bald violett und ging später in blau über.

2) Einige Körnchen wurden in Chloroform gelöst, reine Schwefelsäure zugesetzt und geschüttelt. Die Schwefelsäure färbte sich anfangs gelb, dann blutroth, später wurde das Chloroform ebenfalls roth. Chloroform und Schwefelsäure zeigten grüne Fluorescenz.

3) Einige Tropfen der Chloroformlösung wurden auf einem Porzellan-Tiegeldeckel zur Trockene verdunstet, dabei ging die Farbe bald in blau, dann in grün über und wurde schließlich gelblich mißfarbig.

4) Einige Körnchen wurden auf einem Porzellandeckel mit Salpetersäure befeuchtet und die Salpetersäure auf dem Wasserbad abgeraucht, der hinterbliebene Rückstand mit Ammoniak betupft, wobei derselbe sich blutroth färbte.

Durch diese Reactionen wurde nachgewiesen, daß der vorliegende Körper wirklich Cholesterin war. Um möglichst die ganze Menge von Cholesterin, die noch in der Flüssigkeit gelöst war, zu gewinnen, wurde zunächst die Petroleum-Aether-Lösung vollständig eingedampft, der Rückstand mit heißer 5% alkoholischer Kalilauge verseift. In der Kälte schied sich das Cholesterin aus und konnte durch Filtriren von den Seifen getrennt werden. Doch war dasselbe immerhin sehr stark gefärbt und mußte deshalb mit Thierkohle in heißem Alkohol und Eisessig wiederholt umkrystallisirt werden, bis dasselbe den constanten Schmelzpunkt von 132—133° zeigte.

Da nun der Schmelzpunkt des eigentlichen Cholesterins nach den meisten Autoren bei 145° liegen soll, so mußte hier ein dem Cholesterin zwar nahe verwandter, aber doch nicht vollständig analoger Körper vorliegen. Es mußte demnach das bei 133° schmelzende Phytosterin sein, das mit dem Cholesterin sowohl Zusammensetzung, als auch die Reactionen gemeinsam hat.

Es wurden nun, um vollständig sicher zu gehen, zwei Elementar-Analysen davon gemacht, die zu folgenden Resultaten führten:

Angewandte Substanz bei I 0,046 gr

12,54 % H
84,78 % C
2,68 % O
100,00 %

Angewandte Substanz bei II 0,0363 gr

12,15 % H
84,39 % C
3,46 % O

Im Mittel	berechnet
12,4 % H	12,15 % H
84,5 % C	84,11 % C
3,1 % O	3,74 % O

Es war demnach die Formel entsprechend der bereits bestimmten $C_{30}H_{52}O$.

Die durch alkoholische Kalilauge zur Verseifung gebrachten Fette wurden nun in einem Kolben mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, der ganze Kolbeninhalt mit überhitztem Wasserdampf abdestillirt, um dadurch die flüchtigen Fettsäuren zu trennen.

Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt und im Wasserbad zur Trockene verdampft. Ein Theil des weißen Rückstands wurde weiter untersucht:

1) Mit ammoniakalischer Silberlösung, wobei das Silber reducirt wurde; ebenso wurde Quecksilberchlorid reducirt. Durch diese Reactionen war Ameisensäure nachgewiesen.

2) Ein weiterer Theil wurde mit arseniger Säure im Reagensrohr erhitzt, wobei deutlicher Kakodylgeruch auftrat. Somit war auch Essigsäure nachgewiesen.

3) Buttersäure war schon durch den ihr eigenen prägnanten Geruch deutlich nachgewiesen.

Ebenso war ein kleiner Theil von Glycerin mit übergegangen, der aber erst bei der Untersuchung auf die nicht

flüchtigen Säuren in größerem Maße gefunden und nachgewiesen wurde.

In dem wässerigen Rückstand blieben zunächst die nicht flüchtigen Fettsäuren, sowie Glycerin- und Schwefelsäure, die zur Zersetzung der Seifen verwendet worden war. Durch Filtration wurden die Fettsäuren von der Lösung getrennt, mit Soda die Schwefelsäure neutralisirt, dann im Wasserbade eingedampft und das zurückbleibende Glycerin mit einer Mischung von ein Volumen Aether und zwei Volumen Alkohol ausgeschüttelt, filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur anfangs offen und später im Extricator verdunstet.

Das Glycerin wurde im Verdunstungsrückstand dadurch nachgewiesen, daß beim Erhitzen desselben mit saurem schwefelsaurem Kali Acroleingeruch auftrat.

Die bei der Destillation zurückgebliebenen nicht flüchtigen Fettsäuren wurden durch Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt, dann wieder mit Kalilauge verseift, die Seifelösung mit Bleiacetat gefällt und dann mit Aether ausgeschüttelt, wobei der weitaus größte Theil in Lösung ging. Da durch Aether von sämmtlichen fettsauren Bleisalzen nur das ölsaure Blei in Lösung geht, so war damit nachgewiesen, daß der weitaus größere Theil der in der Wurzel der Bryonia vorkommenden Fette Oelsäure-Glycerinester ist. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde eine Analyse von ölsaurem Baryt gemacht. Der Aether wurde abgedunstet, der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen, und vorsichtig, damit kein Ueberschuß von Schwefelsäure zurückbleibt, der bei späterer Untersuchung störend gewirkt haben würde, zersetzt. Als Indikator bei dieser Arbeit wurde eine Lösung von Methylviolett verwendet.

Der gefällte fettsaure Baryt wurde auf einem zuvor getrockneten und abgewogenen Filter gesammelt, gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Hierauf im Platintiegel, anfangs langsam, dann stärker geglüht, Schwefelsäure zugesetzt und wieder geglüht. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt gewogen und auf die procentische Zusammensetzung berechnet.

Es waren ursprünglich verwendet worden 0,868 gr ölsaures Blei.

Gefunden wurden 19,63 % Bar. oder 0,29 gr Ba SO_4.

Oelsaurer Baryt muß in 100 Theilen 19,6 % Ba enthalten.

Die in Aether nicht löslichen fettsauren Bleisalze wurden in gleicher Weise mit Schwefelsäure zerlegt. Die Ausbeute war aber eine so geringe, daß darauf verzichtet werden mußte, Baryt-Fällungen damit zu machen, und nur der Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bestimmt werden konnte.

Ersterer wurde gefunden bei 56°. letzterer bei 54°: demnach war der Beweis geliefert, daß die erhaltenen Fettsäuren ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure darstellten.

Als Bestandtheil des in Petroleum-Aether löslichen Theiles der Extractionsstoffe der Bryonia-Wurzel waren demnach nachgewiesen:

Ein Fett. vorwiegend aus Oelsäureglycerinester mit wenig Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester bestehend, neben größeren Mengen von Phytosterin bezw. Cholesterin.

Nachdem in der angegebenen Weise die in Petroleum-Aether löslichen Substanzen entfernt waren, wurde versucht, den Bitterstoff aus dem Extract möglichst rein zu erhalten. Zunächst wurde das Extract mit Alkohol und Thierkohle gekocht, um eventuell den Bitterstoff durch Thierkohle zu absorbiren und später wieder durch längeres Auskochen zu erhalten. Doch zeigte der hier vorliegende Bitterstoff nicht die Eigenschaft durch Thierkohle absorbirt zu werden. Ein zweiter Versuch wurde damit angestellt, das Extract mit Sand gemengt im Soxhlet'schen Apparat mit Aether zu extrahiren.

Es zeigte sich nun, daß das Extract sich in Aether kaum löste.

Nun wurde anstatt Aether absoluter Alkohol verwendet, wobei eine braune Flüssigkeit erzielt wurde, die sehr bitter schmeckte, beim Eindampfen ein braunes, bitter schmeckendes Harz hinterließ, das Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirte.

Um das Harz möglichst von dem bitter schmeckenden Körper zu trennen, wurde der Trockenrückstand mehrere Tage mit heißem Wasser ausgekocht; es war jedoch auf diese Weise nicht möglich, weder eine harzfreie wässerige Lösung zu erhalten, noch das Harz auch nach mehrtägigem Kochen vollständig zu entbittern. — Deshalb mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden. Man fällte die durch längeres Kochen mit Wasser erhaltene, noch heiße Lösung mit basischem Bleiacetat, entfernte überschüssiges Blei durch schwefelsaures Natron; — das Blei wurde deshalb nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern mit Glaubersalz gefällt, damit die durch Zersetzung des Bleiacetats entstehende Essigsäure, sogleich gebunden wird und nicht zersetzend auf den Bitterstoff wirken konnte —, den dadurch entstandenen Niederschlag von schwefelsaurem Blei filtrirte man ab und verdampfte das Filtrat zur Trockene.

Um die, durch diesen Prozeß gebildeten Salze zu entfernen, wurde mit ganz absolutem Alkohol wieder aufgenommen, wobei die Salze nicht in Lösung gingen, filtrirt, und die immer noch stark braune Flüssigkeit verdunstet. Der gebildete, dunkelbraune Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen und mit Fehling'scher Lösung geprüft, wobei dieselbe wieder reducirt wurde. Es war also demnach eine Zersetzung vor sich gegangen, und mußte daher eine Darstellungsmethode des Bitterstoffs mit nur ganz indifferenten Lösungsmitteln versucht werden.

Zu diesem Zweck wurde ein neuer Versuch gemacht. Das nach dem Auskochen mit Petroleum-Aether erhaltene Extract wurde mit Aether, dem circa 10% absoluter Alkohol zugesetzt waren, ausgekocht.

Hierbei ging das Extract bis auf kleine Spuren in Lösung.

Die erhaltene Lösung wurde im Scheidetrichter mit kaltem Wasser ausgeschüttelt: es gelang auch wirklich nach langem, mehrtägigem Ausschütteln, wobei das Wasser immer nach kurzer Zeit erneuert wurde, den Bitterstoff aus der

ätherischen Lösung zu entfernen. Die Aetherschicht war noch stark gefärbt, und gab verdunstet ein dunkles, kaum bitter schmeckendes Harz. Leider hatte auch diese Methode einige Uebelstände; zunächst wurde durch den in Wasser etwas löslichen Aether, sowie mechanisch, stets etwas Harz der wässerigen Lösung zugefügt; dann konnten die beiden Schichten erst nach eintägigem Stehen, namentlich bei den ersten Ausschüttlungen abgezogen werden, da sie sich nur sehr schwer schieden: der dritte Uebelstand war der, daß sehr viel Wasser verbraucht wurde, deshalb lange abgedampft werden mußte, was bei der leichten Zersetzlichkeit des Bitterstoffs ein großer Nachtheil sein mußte. Es wurde deshalb unter stetigem Umrühren im Wasserbad eingedampft. Der Harz enthaltende Rückstand wurde in einer Reibschale mit kaltem Wasser in kleinen Portionen zerrieben, wobei der Bitterstoff in Lösung ging, das Harz sich als krümmeliger, weißer Niederschlag auf dem Filter sammeln ließ; dasselbe wurde an der Luft jedoch rasch dunkel.

Die so erhaltene Lösung war gelb gefärbt und wurde nun durch Thierkohle zu entfärben gesucht, dann rasch wieder unter stetigem Umrühren eingedickt und schließlich, da noch ein kleiner Theil desselben in Aether löslich schien, dasselbe in alkoholischer, stark concentrirter Lösung in dünnem Strahl durch eine hohe Schicht Aether gegossen, wobei sich dasselbe unten in dicker Extractform absetzte. Der Aether wurde abgegossen. Das Extract im Wasserstoffstrom mittelst Wasserdampf getrocknet. Der so erhaltene, überaus bitter schmeckende Körper bestand aus kleinen, hellgelben, glänzenden und durchsichtigen Blättchen, die sich in kaltem Wasser und Alkohol leicht lösten, an der Luft rasch Feuchtigkeit anzogen.

Verbrannt auf dem Platinblech hinterließen dieselben keinen Rückstand. Die Blättchen in Wasser gelöst reducirten Fehling'sche Lösung nicht mehr, demnach erschien die Annahme, daß man den reinen Bitterstoff Bryonin damit erhalten hatte, gerechtfertigt.

Mit Alkaloidreagentien gab das Bryonin folgende Reactionen:

Mit Wismuthjodid-Jodkalium entstand weiße Fällung.

Ebenso mit Gerbsäure.

Mit Quecksilberjodid-Jodkalium gelbe Färbung.

Eine Prüfung auf Stickstoff in der bei Phytosterin angegebenen Weise ergab negatives Resultat.

Etwas des erhaltenen Bryonins wurde mit Kalilauge im Silbertiegel vorsichtig eingedampft und der Rückstand zum Schmelzen gebracht.

Es wurde nun von Zeit zu Zeit immer eine kleine Probe der Schmelze mit Schwefelsäure zersetzt; nach kurzer Zeit trat ein charakteristischer Geruch nach Buttersäure auf. darauf wurde die Probe mit Aether ausgeschüttelt. die erhaltene Ausschüttlung auf einem Uhrglas zum Verdunsten gebracht, und mit Eisenchloridlösung auf etwaige Färbung geprüft, doch auch noch nach mehreren Proben konnte eine Färbung nicht wahrgenommen werden; demzufolge war die Nicht-Anwesenheit eines phenolartigen Körpers nachgewiesen.

Der Bitterstoff schien, namentlich in concentrirter Lösung, außerordentlich leicht zersetzbar zu sein. Obige Versuche wurden in den heißen Tagen des Juni und Juli angestellt, und konnte schon nach kurzer Zeit eine Zersetzung des Bitterstoffs wahrgenommen werden.

Die mit dem Bitterstoff angestellten Elementaranalysen hatten folgendes Resultat:

1) Angewandte Substanz 0,141 gr.
Gefunden wurden: 6,81 % H
54,2 % C
38,99 % O

2) Angewandte Substanz 0,167 gr.
Gefunden wurden: 7,23 % H
55,31 % C
37,46 % O

3) Angewandte Substanz 0,065 gr.

Gefunden wurde:	7,09 %	H
	55,38 %	C
	37,53 %	O
Im Mittel:	7,16 %	H
	55,35 %	C
	37,49 %	O

Dividirt durch die Atomgewichtszahlen ergab

$$C_{4,6}\ H_{7,16}\ O_{2,3}$$

als einfachstes Verhältniß C_2H_3O.

Diese atomistischen Verhältnisse lassen die Formel $C_{62}H_{93}O_{31}$ zu.

Diese Formel erscheint durch die Berechnung der bei der Spaltung aus dem Bitterstoff entstehenden Dextrose gerechtfertigt.

Daß der Bitterstoff außerordentlich leicht zersetzbar ist, wurde schon früher betont.

Um nun eine Spaltung desselben vorzunehmen, und die hierbei erhaltenen Resultate zu untersuchen, wurden zunächst circa 10 gr des erhaltenen Bitterstoffs mit 100 gr 5 % Schwefelsäure auf die Weise gespalten, daß man dieselbe in einem, mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Kolben kochte und die sich dabei bildenden flüchtigen Produkte in einer vorgelegten Flasche in Wasser auffing.

Ferner wurde von Zeit zu Zeit immer eine kleine Probe auf ihre Reactionsfähigkeit gegen Fehling'sche Lösung geprüft.

Zugleich wurden etwa alle zwei Stunden neue Quantitäten verdünnter Schwefelsäure nachgegossen. Schon nach sechs Stunden hatte die Reduktionsfähigkeit der Spaltungsprodukte ihren Höhepunkt erreicht; doch brauchte es beinahe zwei Tage, bis Fehling'sche Lösung nicht mehr angegriffen wurde. Als Hauptbestandtheil hatte sich ein, in Wasser unlösliches Salz Harz gebildet, nebenbei trat ein eigenthümlicher aromatischer Geruch auf. Es wurde nun, um zunächst die gebildeten flüchtigen Bestandtheile zu untersuchen, das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt,

die erhaltene Salzlösung zur Isolirung des aromatischen Körpers mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgedunstet, als Rückstand blieben einige ölartige helle Tröpfchen; doch war die Menge so gering, daß nur eine Reaction mit Fuchsinschwefeliger Säure damit gemacht werden konnte, die eine, allerdings schwache Rothfärbung ergab, so daß die Bildung eines aldehydartigen Körpers angenommen werden dürfte. Die wässerige Lösung wurde eingedampft, und wieder, wie in bereits früher angegebener Weise, sowohl Ameisensäure, als Essig- und Buttersäure nachgewiesen.

Das erhaltene Harz wurde im Silbertiegel mit Kalilauge geschmolzen; auch hier, und namentlich bei der Zersetzung der Schmelze mit Schwefelsäure trat ein prägnanter Geruch nach Buttersäure auf. Ein phenolartiger Körper konnte auch dieses Mal nicht nachgewiesen werden.

Um die Natur des entstandenen reducirenden Körpers zu untersuchen, wurden folgende Versuche gemacht:

Die zurückbleibende, Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt, filtrirt und eingedampft. Die concentrirte Lösung mit einer Mischung von ein Theil Kaliumhydroxyd, zwei Theilen Phenylhydrazin und drei Theilen essigsaurem Natron gelöst in 20 Theilen Wasser versetzt, wobei sich sofort ein gelber Niederschlag von Osazon bildete; der auf einem Filter gesammelte Niederschlag wurde im Exsiccator getrocknet.

Der Schmelzpunkt des gebildeten Osazons wurde bei 203° gefunden, so daß dadurch die Anwesenheit von Glucosazons nachgewiesen war und damit zugleich die Bildung von Dextrose bei der Spaltung des Bitterstoffs.

Walz gibt bei der Zersetzung des Bryonins an, es bilden sich zwei Harze, das Bryoretin und das Hydrobryoretin, wovon das eine in Aether löslich, das andere unlöslich sei. Das Harz, das sich bei der von mir gemachten Spaltung gebildet hatte, war in Aether vollständig löslich.

Ich versuchte nun dasselbe zur weiteren Untersuchung zunächst mit Thierkohle zu entfärben, doch war dasselbe

dadurch nicht heller zu bekommen. Die Lösung des Harzes in Alkohol reagirte schwach sauer. Mit Aetzalkalien gab es leicht eine dunkelbraune Lösung, aus der das Harz durch Salzsäure wieder als hellgelb gefärbter Körper ausgeschieden wurde. Auffallend war dabei das Auftreten eines starken, an gelbes Wachs erinnernden Geruches. Da das Harz auf diese Weise etwas heller zu erhalten war, so wurde diese Methode zur möglichsten Entfärbung benützt.

Das durch Salzsäure gefällte Harz wurde in Spiritus wieder gelöst, im Dampftrockenapparat getrocknet und eine Elementar-Analyse davon gemacht, deren Resultate die folgenden sind:

1) Angewandte Substanz	0,101 gr.	
Erhalten:	68,31 %	C
	8,55 %	H
	23,14 %	O
2) Angewandte Substanz	0,1005	
Erhalten:	68,23 %	C
	8,61 %	H
	23,16 %	O
Mittel:	8,58 %	H
	68,27 %	C
	23,15 %	O

dividirt durch die Atomgewichte

$$C_{8,58}\ H_{5,689}\ O_{1,446}$$

als einfachstes Verhältniß

$$C_{3,9}\ H_{5,9}\ O_1$$

darnach aufgestellte Formel

$$C_{39}\ H_{59}\ O_{10}.$$

Da das in der Wurzel schon vorher sich befindliche Harz in manchen Stücken gleiches Verhalten zeigte, so lag die Vermuthung nahe, daß die beiden Harze dieselben sein könnten. Das in der Pflanze fertig gebildete Harz war ebenso wie das durch die Spaltung erhaltene in Aether und Alkohol leicht löslich, doch war es bedeutend weniger gefärbt. Da aber dieses Harz schon länger aufbewahrt worden war, so hatte

sich dasselbe ebenfalls gebräunt. Ich versuchte nun, es auf dieselbe Weise, das heißt dadurch zu reinigen, daß ich das schwach sauer reagirende Harz in Kalilauge löste, und mit Salzsäure wieder aus der Lösung ausschied. Auch dabei trat wieder derselbe, an gelbes Wachs erinnernde, Geruch auf.

Dieses Harz wurde nun, wie das vorige, in Alkohol gelöst, in welchem es sich mit brauner Farbe löste. Die Lösung, zur Trockene verdampft und dann auf dieselbe Weise wie das erste getrocknet, ergab ein hellbraunes glänzendes Harz, das sich von dem anderen durch hellere Farbe unterschied. Es wurde nun, um seine quantitative Zusammensetzung zu erfahren, eine Elementar-Analyse damit gemacht, die folgendes Resultat ergab:

1)	Angewandte Substanz	0,1173 gr
	Erhalten:	66,14 % C
		8,31 % H
		25,55 % O
2)	Angewandte Substanz	0,095 gr.
	Erhalten:	66,63 % C
		8,11 % H
		25,36 % O
	Mittel:	66,4 % C
		8,2 % H
		25,4 % O

dividirt durch die Atomgewichte

$$C_{5,533}\ H_{8,2}\ O_{1,58}$$

als einfachstes Verhältniß

$$C_{3,4}\ H_{5,3}\ O_1$$

darnach aufgestellte Formel

$$C_{34}\ H_{53}\ O_{10}.$$

Um nun, wo möglich, eine der Spaltung entsprechende Formel aufzustellen, wurde die Spaltung, zugleich zur Controlle doppelt, quantitativ gemacht.

Es wurden zu diesem Zwecke:

1) 1,153 gr und 2) 1,828 gr des erhaltenen Bitterstoffs,

der zuvor im Wasserstoffstrom mit Dampf getrocknet war, mit 100 gr 5 % verdünnter Schwefelsäure am Rückflußkühler zwei Tage lang auf dem Wasserbad gekocht, dann wieder mit einer Schwefelsäurelösung übergossen und letztere, nachdem wieder ein Tag auf dem Wasserbad gekocht worden war, mit Fehling'scher Lösung geprüft; dieselbe reducirte nicht. Es wurden deshalb nur die ersten Abkochungen zur Bestimmung benützt. Diese wurden, um die Schwefelsäure zu entfernen, mit Aetzbarytlösung in der Siedehitze neutralisirt, vom gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt und der in den Lösungen sich befindliche Aetzbaryt mit Kohlensäure wieder in der Siedhitze gefällt und filtrirt. Die nun klare Lösung wurde im Wasserbad eingedampft und 20 cbcm Fehling'scher Lösung eingetragen. Das niedergeschlagene Kupferoxydul wurde in einer Allihn'schen Röhre gesammelt, getrocknet und mit Wasserstoff reducirt.

Die Resultate waren folgende:

bei I	20,81 %	Dextr.
„ II	19,85 %	„
Im Mittel:	20,35 %	Dextrose.

Es wurde nun der Versuch gemacht, eine Formel für die Spaltung aufzustellen, bei deren Berechnung ergab sich, daß aus zwei Molecülen Bryonin bei der Spaltung drei Molecüle Dextrose entstehen würden, was einem Procentgehalt von Dextrose, auf 100 Theile des Bitterstoffs berechnet, von 20,1 % ergeben würde. Diese Thatsache stimmt mit der von mir gefundenen Mittelzahl überein.

Als Resultate der Arbeit sind festzustellen:

1) Der in der Wurzel von Bryonia vorhandene Bitterstoff Bryonin kann nicht krystallisirt erhalten werden.

2) Bryonin ist ein amorpher Körper, leicht zersetzbar, so daß dessen Darstellung mit Hülfe chemisch activ wirkender Stoffe vollständig ausgeschlossen erscheint. Derselbe ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, reducirt Fehling'sche Lösung in frisch dargestelltem Zustande nicht.

3) Bryonin spaltet sich durch verdünnte Säuren, sowie auch verdünnte Alkalien, beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Dextrose, ein Spaltungsprodukt von Harzcharakter, wobei gleichzeitig geringe Mengen von Ameisensäure, Buttersäure und Essigsäure neben einem flüchtigen Körper von Aldchydcharakter, auftreten. Das Bryonin ist daher ein Glycosid. Die empirische Formel

$$C_{62}\ H_{92}\ O_3$$

ist zulässig.

4) Die Bryonia-Wurzel ist verhältnißmäßig reich an Cholesterin (Phytosterin) Schmpkt 133°, enthält außerdem Fett bestehend aus Oelsäureglycerinester mit wenig Palmitinsäure- und Stearinsäureglycerinester.

An dieser Stelle sei es mir gestattet meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Hofrath Prof. Dr. Hilger** für den mir während dieser Arbeit gewährten Rath und Beistand meinen bleibenden Dank auszusprechen.